CHEMICAL LIBRARY

JAN 8 1930

1929 · NEUE FOLGE · BAND 124 · HEFT 2 u. 3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Dezember 1929

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer Universität

S. J. Kanewskaja: Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure 33

S. J. Kanewskaja: Zur Synthese des inaktiven Surinamins . . . 48

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München

L. Vanino und F. Schmid: Über gelbleuchtende Phosphore. (8. Mitteilung) 52

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter 55

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls 63

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über die Prüfung der Blütenextrakte. (I. Mitteilung). Mit 1 Figur 67

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen 80

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer Universität

Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure

Von **S. J. Kanewskaja**

(Eingegangen am 27. August 1929)

In unseren früheren Arbeiten[1]) ist es uns gelungen, festzustellen, daß die Amide der γ- und δ-Benzoylaminosäuren (γ-Aminovaleriansäure und δ-Aminocapronsäure) beim Hofmannschen Abbau (Einwirkung von alkalischen Hypobromitlösungen) mit guter Ausbeute Monobenzoyldiamine geben. Es schien uns interessant, diese Reaktion auch auf die Amide solcher Säuren, bei denen die Aminogruppe im Ringe steht (Homologe der Anthranilsäure), auszudehnen. Man konnte hier die Entstehung von dem Phenyläthylamin-Homologen, Verbindungen, die im Ringe in Ortostellung eine Aminogruppe haben, erwarten. Aus solchen Aminen, die möglicherweise ein pharmakologisches und physiologisches Interesse haben könnten, ist bisher in der Literatur nur das o-Aminophenyl-γ-butylamin [$NH_2C_6H_4(CH_2)_4NH_2$] beschrieben. Dieses Amin wurde von v. Braun bei der Reduktion des Nitrils der o-Benzoylaminophenylbuttersäure gewonnen.[2])

Da diese Säure dank den Arbeiten von v. Braun[3]) ziemlich leicht zugänglich ist, beschlossen wir in erster Linie die Einwirkung von Hypobromit auf ihr Amin zu untersuchen. Dieses Amin kann man leicht bei der teilweisen Verseifung nach Gabriel und Kolmann[4]) des oben erwähnten Nitrils

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 547—639 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 1026.

[2]) v. Braun, Ber. **45**, 3388 (1912).

[3]) J. Braun, Ber. **40**, 1842 (1907).

[4]) Gabriel u. Kolmann, Ber. **41**, 513 (1908).

gewinnen. Aber bei der Untersuchung der Reaktion zeigte sich gleich, daß sie durchaus nicht so einfach, wie in dem Falle mit den Amiden der γ- und δ-Aminosäuren der Fettreihe verläuft.

Die Ausbeuten an Aminen waren bei den Fettsäuren fast quantitativ; hier sind sie nicht größer als 70%. Bei der weiteren Untersuchung zeigte es sich, daß die Reaktion in verschiedenen Richtungen verläuft: 1. Es wird ein Teil des Amids bis zur Säure verseift. (Dieser Säure gelingt es beim Ansäuern der Alkalilauge, die nach dem Extrahieren der Reaktionsmasse mit Chloroform hinterbleibt, zu isolieren.) Die ausgeschiedene Säure ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch zweier Säuren, von denen die eine die o-Benzoylamino-phenylbuttersäure ist, und die andere ihr Bromderivat, das, wie die Untersuchung zeigte, das Brom in der para-Stellung zum Aminorest im Ringe hat. 2. Es zeigte sich, daß das gewünschte o-Benzoylamin-phenyl-γ-propylamin ebenfalls ein Gemisch zweier Körper war, von denen der eine das erwartete o-Benzoylamin-phenyl-γ-propylamin ist und der andere sein Bromderivat, das wiederum das Brom im Ringe, und zwar in p-Stellung zum Aminrest enthält. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß je nachdem man mit der theoretischen Menge Hypobromit oder mit einem Überschuß arbeitet, bei der Reaktion als Hauptprodukt das nichtbromierte oder das bromierte Derivat entsteht. 3. Neben den basischen Verbindungen gelingt es immer, aus der Reaktionsmasse eine sehr geringe Menge eines Körpers zu isolieren, welcher nach den Analysen und dem Molekulargewicht wahrscheinlich eine Ureidoverbindung ist.

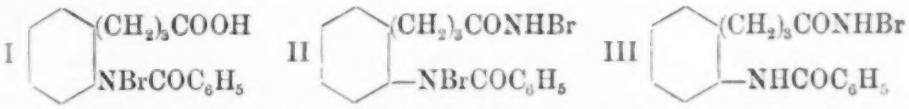
Die Entstehung der in der p-Stelle bromierten Verbindungen (Säure und Amin) ist in vollem Einklang mit den Arbeiten von Bernet[1]) und Slosson.[2]) Beim Chlorieren des Acetanilids mit Calciumperchlorat stellte Bernet fest, daß bei der Reaktion zuerst Verbindungen entstehen, die das Halogen in der Imidogruppe enthalten; diese Verbindungen sind aber

[1]) Bernet, Ber. **12**, 2273 (1886).

[2]) E. Slosson, Ber. **28**, 3366 (1895); Am. Chem. J. **29**, 289—319 (1902); Chem. Zentralbl. **1903**, I, 1165.

nicht beständig; beim Erwärmen wandert das Halogen an den Ring in die p-Stellung zum Imidrest. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Acetyl- und Benzoylanilide stellte auch Slosson fest, daß sich dabei Verbindungen bilden, die das Halogen in der Imidogruppe enthalten; sie sind aber so wenig beständig, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Umwandlung einsetzt, beim Erwärmen mit Wasser geht sie momentan vor sich und es entstehen immer p-Bromanilide.

Auf Grund dieser Arbeiten und unserer Resultate kann man sich vorstellen, daß die Einwirkung des Kaliumhypobromits auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure nach dem folgenden Schema verläuft: Durch das Alkali wird das Amid teilweise zur Säure verseift; das deshalb im Überschuß vorhandene Hypobromit bromiert nicht nur die Amidgruppe der Säure, sondern teilweise auch die Imidgruppe des Benzamidrestes (sowohl die des Amides wie die der durch Verseifung entstandenen Säure) und deshalb entstehen zunächst folgende Verbindungen:



Sodann geht beim Erwärmen neben dem gewöhnlichen Hofmannschen Abbau der Verbindungen II und III auch eine Umwandlung der Verbindungen I und II vor sich, wobei das Brom in die p-Stellung zum Imidrest wandert.

Jene Zwischenprodukte zu isolieren ist uns leider nicht gelungen; aber als ein gewisser Beweis dafür dient die Tatsache, daß man nach Belieben die Reaktion so leiten kann, daß eine maximale Ausbeute der bromierten Base entsteht. Dazu braucht man nur die doppelte Menge Hypobromit zu nehmen — 1 Mol auf die Säure-amiodogruppe und 1 Mol auf die Benzamidgruppe. Außerdem ist es uns gelungen, mit guter Ausbeute die bromierte Säure bei der Einwirkung des Kaliumhypobromits auf die Benzoylverbindung unserer Säure zu bekommen. Diese Säure gab beim Oxydieren p-Brombenzoylanthranilsäure, enthielt also das Bromatom im Ringe in der p-Stellung.

Über die Entstehung des Harnstoffderivates ist folgendes zu sagen.

Schon in seinen ersten Arbeiten stellte Hofmann[1]) fest, daß bei der Einwirkung des Natriumhypobromits auf das Acetamid unter gewissen Bedingungen Acetylharnstoff entsteht.

Die Bildung derartiger Substanzen ist auch von den späteren Bearbeitern dieser Reaktion, wie in der Fett- so auch in der aromatischen Reihe konstatiert worden (Hoogewerf und van Dorp[2]), Stieglitz[3]), Mohr[4]). Gleichgültig, welches Schema für die Bildung dieser Harnstoffderivate wir auch annehmen (das Schema des Schöpfers dieser Reaktion Hofmanns, oder dasjenige der späteren Untersucher, Stieglitz und Mohr), immer hat für uns die Beobachtung von Hofmann[5]) ein besonderes Interesse, daß bei den Fettsäuren die Bildung der Ureide besonders leicht erst von den Säuren der Propanreihe (den Buttersäuren) an eintritt und hauptsächlich nur bei den normalen Säuren vorkommt. Die Struktur unserer Säure (die gerade ein Derivat der normalen Buttersäure ist) gibt also mit Leichtigkeit eine Erklärung für alle Umwandlungen, die bei der Wirkung des Hypobromits auf ihr Amid entstehen: als Amid einer normalen Säure geht es in das entsprechende Amin über (welches auch hier als Hauptprodukt der Reaktion entsteht), weil aber im Ringe eine Benzamidgruppe vorhanden ist, so muß es (siehe die Arbeiten von Slosson) zugleich ein p-Bromderivat entweder des Amids, oder der Säure, die bei der teilweisen Verseifung entsteht, geben. Als ein Derivat der normalen Buttersäure kann das Amid auch leicht in eine Harnstoffverbindung übergehen.

Experimenteller Teil

Das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Amids diente uns das Nitril der Benzoylaminophenylbuttersäure, das von uns nach der Methode von Braun (a. a. O.) aus dem Tetrahydrochinolin hergestellt wurde.

[1]) Hofmann, Ber. **15**, 411 (1882).
[2]) Hoogewerf u. v. Dorp, R. **10**, 4 (1891); Ber. **27**, ref. 966 (1894).
[3]) Stieglitz, Am. **30**, 412—421 (1903); Chem. Zentralbl. **1904**, 239.
[4]) Mohr, dies. Journ. **72**, 11, 297 (1905).
[5]) Hofmann, Ber. **15**, 156 (1882).

Das erhaltene Nitril wurde nach der Methode von Gabriel und Kolmann (a. a. O.) mit konz. Schwefelsäure teilweise verseift: 30 g Nitril werden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure (d = 1,84) versetzt und 10 Minuten lang auf einem siedenden Wasserbad erwärmt; die erhaltene zähe sirupartige Masse wird nach dem Erkalten auf eine große Menge Eis gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die erstarrte feuchte Masse wird mit Wasser zerrieben, abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Vakummexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das trockne graue Pulver löst sich gut in Alkohol, Aceton, heißem Xylol, ziemlich gut in Benzol; es ist fast gar nicht löslich in kaltem Xylol und unlöslich in Wasser. Aus Xylol umkrystallisiert wird es in weichen, schneeweißen Nadeln erhalten und schmilzt bei 139 bis 140°. Ausbeute an reinem Produkt 30 g, etwa 90 % der Theorie.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0982 g verbrauchten 6,9 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,00966 g N.

Berechnet für $C_{17}N_2H_{18}O_2$:	Gefunden:
N 9,93	9,83 %

Einwirkung von alkalischem Hypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure

1. Versuch. Für die Reaktion wurden genommen: 10 g aus Xylol umkrystallisiertes Amid (Schmp. 139—140°), 5,7 g Brom und 16 g Ätzkali.

Zu der bis −5° abgekühlten Alkalilösung (120 ccm) werden langsam, tropfenweise, unter gutem Rühren 5,7 g (1,84 ccm) Brom gegeben. In die erhaltene Lösung des Hypobromites (4 % KOBr) wird portionsweise unter Abkühlen und Schütteln das gut zerriebene Amid eingetragen, wobei man mit dem Zugeben einer Portion wartet, bis die vorhergehende sich gelöst hat. Nachdem alles Amid gelöst ist (30—40 Minuten), wird die grünliche Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt (Temperatur des Bades 80° C).

Schon nach 5 Minuten trübt sich die Lösung und auf dem Boden des Kolbens setzt sich zuerst ein schweres gelbes Öl, und später ein Gemisch von Öl mit einer großen Menge von Krystallen ab. Beim Erkalten erstarrt das ganze Gemisch.

Ohne den Niederschlag abzutrennen, wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert; der Niederschlag geht dabei in das Chloroform über, und es bleibt eine gelbe alkalische Lösung zurück. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein dickes Öl, das sehr bald krystallisiert. Die so erhaltene krystallinische Substanz schmilzt ziemlich scharf (124—127°), aber man kann schon mit unbewaffnetem Auge sehen, daß sie nicht homogen ist; unter dem Mikroskop zeigt es sich, daß ein Gemisch von verschiedenen Krystallen (Plättchen, Nadeln und Prismen) vorliegt. Das wurde auch durch die genauere Untersuchung bewiesen: Beim Versuche, die Verbindung durch Lösen in Säure und nachfolgendes Ausfällen mit Alkali zu reinigen, bleibt in der Säure immer ein Teil (15—20%) der Substanz ungelöst. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man eine Substanz, die in Nadeln krystallisiert und schon nach der ersten Krystallisation viel höher als das Ausgangsprodukt schmilzt, aber die Hauptmasse bleibt im Alkohol gelöst und hat nach dem Abscheiden fast denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial.

Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rückstand wurde zur Trennung folgendermaßen aufgearbeitet: zuerst mit 5 prozent. Salzsäure behandelt, die Hauptmasse geht dabei in Lösung; ohne von dem ungelösten Teil zu trennen, wird die saure Lösung mit Chloroform extrahiert, der ungelöste Niederschlag geht in das Chloroform über unter Bildung einer neutral reagierenden hellgelben Lösung (Chloroformlösung Nr. 1). Die mit Chloroform extrahierte Salzsäurelösung wird mit 10 prozent. Alkali gefällt, und wieder (ohne erst den ausgefallenen weißen Niederschlag abzutrennen) mit Chloroform extrahiert. Die erhaltene hellgelbe Chloroformlösung (Nr. 2) hat eine stark alkalische Reaktion.

Untersuchung der Chloroformlösung Nr. 2

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleiben 7 g einer krystallinischen Substanz vom Schmp. 125—129°. Diese Substanz wird einige Male mit siedendem Wasser bearbeitet: die Hauptmasse löst sich und nach dem Erkalten scheidet sie sich wieder in Form glänzender weißer Blättchen (5 g) aus. Im Vakuumexsiccator über Alkali getrocknet, schmilzt diese Sub-

stanz bei 126—127; es ist der o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin, die Base, deren Entstehung bei der Einwirkung des Hypobromites auf das Amid der Benzoylaminophenylbuttersäure erwartet wurde. Das Amin ist leicht in Alkohol, Chloroform und Äther löslich, wobei es eine starke alkalische Reaktion gibt.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0880 g verbrauchten 6,9 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,00966 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	11,02	10,97 %

Der im heißen Wasser unlösliche Niederschlag (1,3 g) wurde im Vakuumexsiccator über Alkali getrocknet und schmilzt bei 159—162°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheidet er sich in derben Nadeln vom Schmp. 169—170° aus. Die qualitative Probe auf Halogen gab ein positives Resultat, und wie die Analyse zeigt, ist diese Verbindung das bromierte o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin.

1. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1108 g verbrauchten 6,6 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,00926 g N.

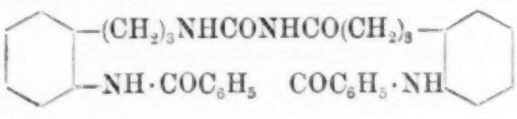
2. Brom nach Carius:

0,0620 g gaben 0,0348 g AgBr, entspricht 0,01464 g Br.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_2OBr$:		Gefunden:
N	8,41	8,35 %
Br	23,94	23,61 „

Die Untersuchung der Chloroformlösung Nr. 1

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt eine hellbraune glasartige Masse übrig, die jedoch nach dem Zufügen von einigen Kubikzentimetern Aceton krystallinisch wird. Die Krystallmasse wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert; weiße, lange, am Ende scharfe Prismen. Schmelzpunkt 145—146°. Die geringe Menge der erhaltenen Verbindung hat uns nicht erlaubt, sie gründlich zu untersuchen, jedoch gestatten die Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes den Schluß, daß wir es hier mit einem Harnstoffderivat folgender Struktur zu tun haben.



1. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0749 g verbrauchten 5,40 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,00756 g N.

Berechnet für $C_{34}H_{34}N_4O_4$:		Gefunden:
N	9,96	10,08 %

2. Molekulargewichtsbestimmung:

0,3610 g gaben in 15 g Eisessig eine Erniedrigung: $\Delta = 0{,}17°$.

Mol.-Gew.: Berechnet 562 Gefunden 552.

Somit setzen sich die aus der alkalischen Reaktionsmasse in Chloroform übergehenden Produkte zusammen aus: 1. Benzoylamino-phenyl-γ-propylamin (50 % vom Gewichte des angewendeten Amids); 2. seinem Bromderivat (13—15 %) und 3. einem Ureid der oben angegebenen Struktur.

Zur Untersuchung der nach dem Extrahieren mit Chloroform hinterbleibenden alkalischen Lösung wurde sie mit 5 prozent. Salzsäure versetzt. Dabei fällt ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag aus, der in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein krystallinischer Rückstand (1,2 g) vom Schmp. 130—138°, der sich leicht in Soda und Ammoniak löst. Die Säure wurde durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säure gereinigt, jedoch blieb ihr Schmelzpunkt unscharf (143—150°). Durch weitere Untersuchung wurde festgestellt, daß diese Säure keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch zweier Säuren ist. Es ist uns gelungen, diese Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zu trennen. Die eine Säure schmilzt bei 156° und ist mit der schon von Braun beschriebenen (a. a. O.) o-Benzamidophenylbuttersäure identisch.

Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1110 g verbrauchten 3,71 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,005194 g N.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,94	4,68 %

Die zweite Säure krystallisiert aus Alkohol in weichen, weißen Nadeln, schmilzt bei 178—179° und ist das Bromderivat der ersten Säure.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0941 g verbrauchten 2,75 ccm n/10-HSO_4, entspricht 0,003849 g N.

Brom nach Carius:

0,1240 g gaben 0,0640 g AgBr, entspricht 0,0272 g Br.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3NBr$.		Gefunden:
N	3,87	4,09 %
Br	22,1	21,96 „

Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, daß diese Säure mit der von uns durch Einwirkung einer alkalischen Hypobromitlösung auf die Braunsche Säure erhaltenen Verbindung identisch ist. Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat geht die Säure in p-Brom-benzoylanthranilsäure über; ein Beweis dafür, daß Brom in der p-Stellung zur Benzamidgruppe steht (siehe S. 44ff.).

2. Versuch. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich insofern von denjenigen des ersten Versuches, daß für die Reaktion anstatt der theoretischen Menge Brom (bzw. Hypobromit) die doppelte Quantität verwendet wurde: auf 5 g Amid wurden 80 ccm der alkalischen Halobromidlösung (5,6 % KOBr) genommen. Die Reaktion wurde dann ganz wie die erste durchgeführt; nach dem Extrahieren mit Chloroform der Reaktionsmasse hinterblieben 4,3 g Substanz. Bei der Aufarbeitung (siehe Versuch 1) wurden aus dieser Substanz 0,8 g einer Base vom Schmp. 126—127° isoliert; 1,75 g der bromierten Base und 2 g einer Substanz, die keinen basischen Charakter hatte. Diese letzte Substanz gab nach der Reinigung eine unbedeutende Menge von Krystallen (Schmp. 145—146°), die mit den beim ersten Versuche gewonnenen identisch sind. Die Hauptmasse blieb als eine harzige, nichtkrystallisierende Substanz nach.

Dieser Versuch zeigt, daß bei einem Überschuß an Hypobromit eine größere Menge der bromierten Base entsteht, daß sich aber eine große Menge harziger nichtkrystallisierender Substanzen bildet. Die Bildung dieser Harze kann man als das Resultat der Wirkung des Hypobromits auf die schon gebildeten Basen ansehen. Das kann auch experimentell bewiesen werden; wenn man die oben beschriebenen Basen mit einer alkalischen Hypobromitlösung auf dem Wasserbad erwärmt (Temperatur des Bades 70—80°), bekommt man dieselbe harzige unkrystallisierbare Masse.

Beide Basen geben gut krystallisierende Salze; es wurden ihre Chlorhydrate bereitet. Bei der Benzoylierung nach

Schotten-Baumann entstehen gut charakterisierte Dibenzoylderivate. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird Benzoesäure abgespaltet und die Basen gehen dabei in die Chlorhydrate der entsprechenden Diamine über; aus diesen können durch Alkali die freien Diamine gewonnen werden.

Chlorhydrat des o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin,

$C_6H_5CONHC_6H_4(CH_2)_3NH_2HCl$

Die Base wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Salzsäure hinzugegeben; das Chlorhydrat scheidet sich sogleich in weißen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; aus dem letzten umkrystallisiert, schmilzt es bei 276—277° (weiße Nadeln).

Chlor (titriert nach Volhardt):

0,1292 g verbrauchten 4,46 ccm n/10-$AgNO_3$, entspricht 0,0158 g Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{19}N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	12,21	12,24 %

Chlorhydrat des bromierten Derivates

Es wird analog dem ersten Chlorhydrat bereitet, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und kann aus dem letzteren mit Äther abgeschieden werden. Schon nach der ersten Krystallisation werden reine, weiße Nadeln gewonnen, die bei 237° dunkel werden, sintern und dann bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

Chlor (titriert nach Volhardt):

0,1138 g verbrauchten 3,09 ccm n/10-$AgNO_3$, entspricht 0,01196 g Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2OBrCl$:		Gefunden:
Cl	9,6	9,63 %

Dibenzoylderivat der ersten Base,

$C_6H_5CONHC_6H_4(CH_2)_3NHCOC_6H_5$

0,5 g des Chlorhydrates werden in 20 ccm Wasser gelöst und dann abwechselnd tropfenweise 0,5 g Benzoylchlorid und 20 prozent. Kalilösung zugegeben. Es fällt ein weißer gallertartiger Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln, die zu Spheroiden vereinigt sind (Schmp. 158—159°). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1232 g verbrauchten 6,85 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,0959 g N.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_2$:		Gefunden:
N	7,82	7,78 %

Das Dibenzoylderivat der bromierten Base wird auf dieselbe Art gewonnen.

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 180—181° (zu Büscheln vereinigte Nadeln).

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1472 g verbrauchten 6,7 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,009838 g N.

Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2O_2Br$:		Gefunden:
N	6,39	6,35 %

Das Chlorhydrat des o-Aminophenyl-γ-propylamins entsteht beim Erwärmen des o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamins mit konz. Salzsäure. Nach dem Erkalten wird die gebildete Benzoesäure mit Äther extrahiert und die saure Lösung dann bis zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand (quantitative Ausbeute) löst sich leicht in Alkohol und wird aus der Lösung durch viel Äther in Form weißer zarter Nadeln ausgefällt; schmilzt unter Zersetzung bei 228—230°.

Titriert nach Volhardt:

0,1031 g verbrauchten 9,29 ccm n/10-$AgNO_3$, entspricht 0,0395 g Cl.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1207 g verbrauchten 10,7 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,01498 g N.

Berechnet für $C_9H_{16}N_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	31,83	31,98 %
N	12,55	12,41 „

Die freie Base des o-Aminophenyl-propylamins,

$(NH_2C_6H_4CH_2CH_2CH_2NH_2)$

wird aus dem Chlorhydrat mit konz. Alkali ausgefällt; sie scheidet sich als dickes, schweres Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird mit Alkali getrocknet (am besten mit Bariumhydroxyd); nach dem Verdunsten des Äthers verbleibt ein dickes Öl, das bei gewöhnlichem Druck bei 280° unter Zersetzung und im Vakuum (16 mm) bei 165° destilliert werden kann. Dickes, hellgelbes Öl von starkem Piperidingeruch, beim Stehen nimmt es bald eine dunkelbraune Farbe an:

Stickstoff nach Kjedahl-Fritsche:

0,1468 g verbrauchten 19,42 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,02720 g N.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	18,67	18,53 %

Das bromierte Derivat des o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamins wird auch leicht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure verseift. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung, die zuerst mit Äther extrahiert wurde, wird das Chlorhydrat des bromierten o-Aminophenylpropylamins gewonnen. Aus Alkohol und Äther umkrystallisiert schmilzt das Chlorhydrat (Nadeln) bei 226°.

Chlor nach Volhardt:

0,0896 g verbrauchten 5,9 ccm n/10-$AgNO_3$, entspricht 0,03094 g Cl.

Berechnet für $C_9H_{15}N_2Cl_2Br$:		Gefunden:
Cl	23,40	23,40 %

Um die Struktur des bromierten Derivates des o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamins festzustellen, wurde die Substanz oxydiert. 1 g der Base wird mit 20 ccm Wasser gemischt und zur erhaltenen Suspension (unter Erwärmen auf dem Wasserbad) und fortwährendem Rühren 5 prozent. Permanganatlösung bis zu bleibender Färbung zugefügt. Man filtriert von dem Manganhydrat ab und säuert mit schwacher Schwefelsäure an. Die erhaltene Säure fällt als grünlicher, flockiger Niederschlag aus (0,4 g); aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt sie unter Zersetzung bei 248—249° (weiße, weiche Nadeln); sie enthält Brom (qualitative Probe nach Beilstein).

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1110 g verbrauchten 3,28 ccm n/10-H_2SO_4, entsprechend 0,00462 g N.

Brom nach Carius:

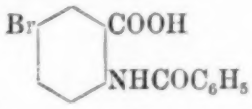
0,1120 g gaben 0,0650 g AgBr, entspricht 0,02766 g Br.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3NBr$:		Gefunden:
N	4,37	4,16 %
Br	24,98	24,70 „

Diese Säure ist mit der von uns beim Bromieren der Benzoylanthranilsäure erhaltenen Verbindung identisch. H. Alt[1])

[1]) Ber. 24, 1677 (1891).

hat festgestellt, daß beim Bromieren aromatischer Säuren, die Carboxyle und Acetylamidogruppen in der 1, 2-Stellung enthalten, das Brom immer die Stellung 5 einnimmt. Deshalb könnte man annehmen, daß auch bei der von uns beim Bromieren erhaltenen Säure Brom in der Stellung 5 steht und also die bei der Oxydation des bromierten Derivates gebildete Säure die folgende Strukturformel hat:



Die Analyse bestätigte, daß diese Verbindung wirklich p-Brombenzoylanthranilsäure ist (siehe oben). Weil aber in der Literatur die Benzoylderivate der p-Bromanthranilsäure nicht beschrieben sind, verseiften wir die Säure, um zu der aus der Literatur bekannten p-Bromanthranilsäure zu kommen.

Merkwürdigerweise bleibt die Säure sogar nach 20-stündigem Erwärmen mit konz. Salzsäure (d = 1,19) völlig unverändert. Wir verseiften sie darum im zugeschmolzenen Rohre mit der zehnfachen Menge Salzsäure (d = 1,19) 5 Stunden lang bei 130—140°. Der Rohrinhalt (eine gelbe Flüssigkeit, die von großen Benzoesäurekrystallen durchsetzt ist) wird mit Wasser verdünnt und die Benzoesäure mit Äther extrahiert. Die saure Lösung wird zur Trockne eingedampft (um den Überschuß der Salzsäure zu entfernen). Der gelbe, trockne Rückstand wurde in einer kleinen Menge Wassers gelöst und mit essigsaurem Natron versetzt; die Lösung trübte sich dabei und es setzte sich allmählich am Boden ein schweres Öl ab, das beim Abkühlen bald erstarrte (Schmp. 59—61°). Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 63°. Die Verbindung enthält keine Carboxylgruppe. Somit wurde bei dem Versuch nicht nur das Benzoyl, sondern auch das Carboxyl abgespaltet, so daß wir anstatt der erwarteten p-Bromantranilsäure p-Bromanilin erhielten, dessen Schmp. mit dem in der Literatur angegebenen (Beilstein) stimmt.

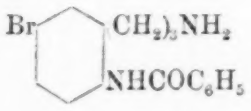
Die Analyse bestätigt diese Vermutung.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0982 g verbrauchten 5,6 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,00784 g N.

Berechnet für $C_6H_4NH_2Br$:		Gefunden:
N	8,14	7,98%

Auf Grund dieser Resultate muß man schließen, daß sich in der bromierten Base das Brom in para-Stellung zum Benzamidrest befindet und die Base die folgende Strukturformel besitzt:



Einwirkung von Kaliumhypobromit auf o-Benzoylaminophenylbuttersäure

Die o-Benzoylaminophenylbuttersäure wurde von uns aus dem von v. Braun beschriebenen (a. a. O.), Nitril durch Verseifung nach Gabriel und Kolmann (a. a. O.), erhalten. 5 g Nitril werden mit 10 ccm Schwefelsäure (d = 1,84) auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig 20 ccm Wasser zu und erwärmt 20 Minuten am Rückflußkühler bis zum Sieden. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst, dann scheidet sich Öl ab. Die Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser gegossen, das erstarrte Öl trennt man ab, löst in Ammoniak, die Ammoniaklösung wird von ungelösten harzigen Teilen filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Säure scheidet sich in weißen Nadeln ab (4,5 g). Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 156° und ist nach allen ihren Eigerschaften mit der von v. Braun beschriebenen Säure (a. a. O.) identisch.

3 g der auf diese Weise bereiteten Säure werden in der auf gewöhnliche Weise bereiteten alkalischen Hypobromitlösung aufgelöst und auf dem Wasserbad (Temperatur des Bades 80°) 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten fällt man mit verdünnter Schwefelsäure. Den ausgeschiedenen harzigen Niederschlag zerreibt man mit einer kleinen Menge Alkohols, saugt die erhaltene krystallinische Masse ab und krystallisiert aus Alkohol. Nach zwei Krystallisationen ist die Säure rein und schmilzt bei 179—180°. Sie ist mit der von uns früher ans der Reaktionsmasse isolierten Säure identisch (siehe oben).

Um die Struktur dieser Säure, d. h. die Stellung des Bromatoms im Molekül festzustellen, wurde sie mit Kaliumpermanganat oxydiert. Bei der Oxydation wurde die Säure

in 5 prozent. Alkali (1 Mol. auf 1 Mol. der Säure) gelöst und zur Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad 5 prozent. Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung zugegeben. Man filtriert und säuert an. Die in Flocken ausgefallene Säure wird aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 248—250° (Nadeln). Ihre Eigenschaften sind mit denen der früher beschriebenen p-Brombenzoylanthranilsäure identisch. Bei der Schmelzpunktbestimmung gab eine gemischte Probe der beiden Säuren keine Depression. Die Resultate dieses Versuches zeigen, daß bei einer Wirkung von Kaliumhypromit auf die Benzoylaminophenylbuttersäure das Brom in die p-Stellung zum Benzamidrest tritt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Alkaloiochemie der II. Moskauer Universität

Zur Synthese des inaktiven Surinamins

Von **S. J. Kanewskaja**

(Eingegangen am 27. August 1929)

Zur Gewinnung des inaktiven Surinamins sind bis jetzt zwei Methoden bekannt: 1. Die Synthese von Friedmann und Gutmann[1]) und 2. die Synthese von Johnson und Nicolet.[2]) Nach der ersten Synthese wird Anisaldehyd mit Malonsäure kondensiert; die erhaltene Anisalmalonsäure wird reduziert, bromiert und eine der Carboxylgruppen abgespaltet. Die erhaltene p-methoxy-phenyl-α-brompropionsäure wurde mit Methylamin bearbeitet und schließlich mit Jodwasserstoffsäure verseift. Etwas kürzer ist der Weg, auf dem Johnson und Nicolet zum Surinamin gelangten. Sie gehen auch von Anisaldehyd aus, den sie mit Hydantoin kondensieren, das Kondensationsprodukt wird methyliert, mit Jodwasserstoffsäure reduziert uud mit Barytwasser verseift.

Wie diese Synthesen, so zeigen auch die Arbeiten von Blau[3]) und Goldschmidt[4]), daß das Surinamin seiner Struktur nach die p-Oxy-phenyl-α-methylaminopropionsäure ist (Methyltyrosin). Man konnte deshalb vermuten, daß das Surinamin nach einer der einfachsten und elegantesten Methoden zur Synthese der α-Aminosäuren — der Methode von Zelinsky und Stadnikoff[5]) — synthesiert werden könnte.

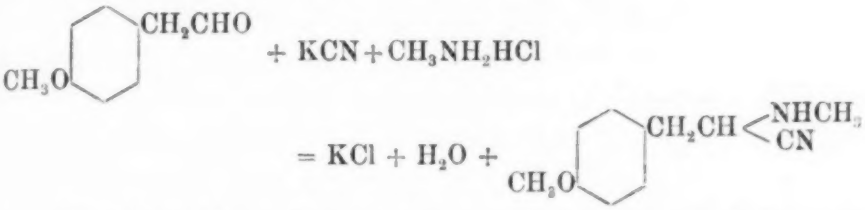
Diese Methode, die eine weitere Entwicklung und Vervollkommenheit der alten Methode von Strecker[6]) bildet, besteht darin, daß man in Gegenwart von Wasser gleichzeitig 3 Körper miteinander reagieren läßt: Kaliumcyanid, einen

[1]) Friedmann u. Gutmann, Biochem. Zs. **27**, 491 (1910).
[2]) Johnson u. Nicolet, Am. Chem. Journ. **47**, 459 (1912).
[3]) Blau, Zs. f. physiol. Chem. **58**, 153 (1908).
[4]) Goldschmidt, Monatsh. f. Chem **33**, 1379 (1912); **34**, 659 (1913).
[5]) N. Zelinsky u. Stadnikoff, Ber. **39**, 1722 (1906).
[6]) Strecker, Ann. Chem. **75**, 27 (1850).

Aldehyd oder ein Keton und ein Amin oder Ammoniak. Den Verlauf dieser Reaktion kann man sich folgendermaßen vorstellen:

$$RCOH + KCN + NH_4Cl = R\begin{cases}CH{-}NH_2\\ CN\end{cases} + KCl + H_2O$$

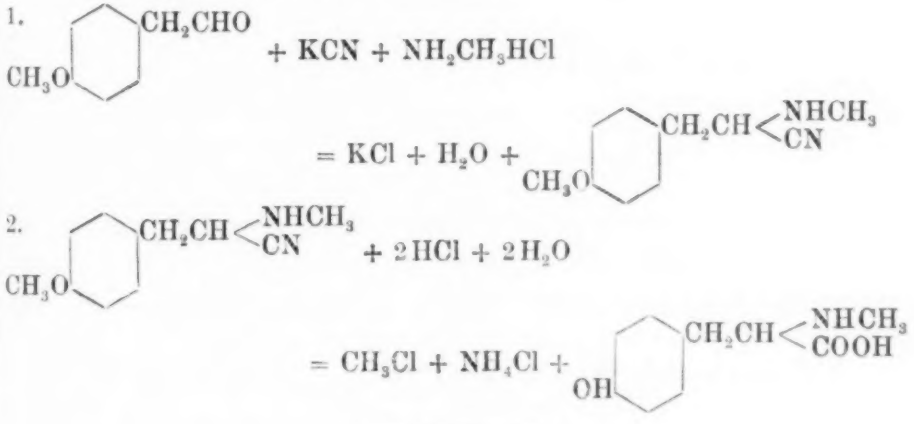
In unserem Falle konnte man erwarten, daß aus dem entsprechenden Aldehyd (Methyläther des p-Oxy-phenylacetaldehyds) und Methylaminchlorhydrat das Methyl-amino-nitril nach der folgenden Gleichung entstehen sollte:



Die Verseifung dieses Nitrils mit Jodwasserstoffsäure oder konz. Salzsäure mußte zum N-Methyltyrosin, d. i. Surinamin, führen.

Der Versuch bestätigte unsere Vermutung. Die Reaktion zwischen dem Aldehyd, dem Kaliumcyanid und dem Methylaminchlorhydrat geht sehr leicht vor sich, und die Ausbeuten an Aminonitril erreichen 80 % der Theorie. Bei der Verseifung dieses Nitrils unter Druck mit konz. Salzsäure verlaufen zwei Prozesse nebeneinander. 1. Das Nitril wird zur Säure verseift und 2. es wird die Methoxygruppe verseift. Die Ausbeuten an Surinamin erreichen 85—87 % der Theorie.

Bei der Synthese des Surinamins nach dieser Methode haben wir also nur zwei Stadien:



Experimenteller Teil

p-Methoxyphenyl-methylaminpropannitril

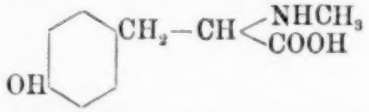
Das p-Methoxyphenylacetaldehyd wurde von uns nach den Angaben von Rosenmund[1]) erhalten: Anisaldehyd wird mit Monochloressigsäureäthylester nach Claisen[2]) kondensiert und das Produkt durch schwache Salzsäure gespaltet; analog wie Erlenmeyer[3]) den Phenylacetaldehyd aus dem Äthylester der Phenyl-oxy-acrylsäure gewonnen hat. 4 g des auf diese Weise bereiteten Methoxyphenylacetaldehyds werden in einer dickwandigen Flasche in 50 ccm Äther gelöst und dann mit der Lösung von 1,8 g Methylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser gemischt; hierzu wird unter Schütteln allmählich eine wäßrige gesättigte Lösung von Kaliumcyanid (1,8) zugegossen; man kann dabei eine merkbare Erwärmung der Mischung beobachten. Das Schütteln wird noch 3 Stunden fortgesetzt (Schüttelmaschine); die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung nochmals mit Äther extrahiert. Beide Ätherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet; nach 24 Stunden filtriert man ab und fällt das Nitril in der Form seines Chlorhydrates mit trockenem Chlorwasserstoff. Ausbeute 4,5 g Chlorhydrat = 80% der Theorie. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, fängt bei 140° an dunkel zu werden und schmilzt bei 152—153°.

Die Analyse zeigte (N-Bestimmung nach Kjeldahl-Fritsche), daß die Verbindung fast rein ist:

0,1468 g verbrauchten 6,3 ccm n/10-H_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	14,74	15,23%

n-Methyltyrosin: inaktives Surinamin,



2 g des Aminonitrilchlorhydrates werden mit 20 ccm konz. Salzsäure gemischt und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr stehen gelasssen; dann wird auf

---

[1]) Rosenmund, Ber. **52**, 1740 (1919).
[2]) Claisen, Ber. **38**, 702 (1905).
[3]) Erlenmeyer u. Lipp, Ann. Chem. **219**, 182 (1883).

130—140° 5—6 Stunden erwärmt. Der Rohrinhalt, eine dunkelbraune Flüssigkeit mit etwas Harz durchsetzt, wird, um den Überschuß von Salzsäure zu entfernen, bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Es scheidet sich ein feiner, körniger, brauner Niederschlag ab, 1,5 g. Um ihn zu reinigen, wird er wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Entfärbungskohle erwärmt; man filtriert, verdampft bis zu einem kleinen Volumen ein und fällt wieder mit Ammoniak. Es fällt ein fast weißer mikrokrystallinischer Niederschlag aus (in Büscheln gesammelte Nadeln), der aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1315 g verbrauchten 6,82 ccm n/10-H_2SO_4, entspricht 0,009549 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$:		Gefunden:
N	7,18	7,20 %

Die erhaltene Aminosäure besitzt alle Eigenschaften, die in der Literatur angegeben sind. Ihr Schmelzpunkt liegt (je nachdem wie man erwärmt) zwischen 265—320° (Johnson und Nicolet, a. a. O.) und sie gibt auch alle andere bekannte Reaktionen. Durch Einwirkung von Jod in Alkalilösung bildet sich 3,5-Dijodsurinamin, der den in der Literatur angegebenen Schmp. 206° hat.[1])

[1]) Winterstein-Trier, Die Alkaloide S. 119, letzte Auflage 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München

Über gelbleuchtende Phosphore

(8. Mitteilung)

Von **L. Vanino** und **F. Schmid**

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Gelbleuchtende Phosphore sind schon seit langem bekannt. Als erster erhielt Becquerel[1]) einen gelbleuchtenden Phosphor und zwar durch Glühen von calcinierten Muschelschalen oder Calciumcarbonat mit Schwefel und 1—2% Mangansuperoxyd. Auch Lecoq de Boisbaudran[2]) erhielt eine orangefarbene Masse aus Calciumcarbonat mit Schwefel und $^1/_{100}$ Manganoxyd. Mourelo[3]) untersuchte den Einfluß von Mangansalzen auf Strontiumsulfid und erhielt dabei eine gelbgrünliche, auch grüne Masse.

Seine Vorschrift ist folgende:

Strontiumcarbonat	100,0
Schwefel	33,0
Natriumcarbonat	1,4
Natriumchlorid	0,75
Mangancarbonat	0,15

Klatt und Lenard[4]) erhielten bei ihrer ersten Arbeit gelbe Phosphorescenz nach zwei Vorschriften. Bei der ersten wählten sie als Grundmaterial Strontiumsulfid und mischten es mit $^1/_{16000}$ Kupferoxyd und 0,03 Calciumfluorid. Bei der zweiten gingen sie von Calciumsulfid aus und versetzten dieses mit $^3/_{100}$ Manganoxydul und 0,2 Kaliumsulfat. In ihrer Arbeit, welche beide Forscher[5]) im Jahre 1904 veröffentlichten,

---

[1]) La Lumière, ses causes et ses effets 1867, p. 230.
[2]) Compt. rend. **103**, 468 (1886).
[3]) Compt. rend. **128**, 1239—1241 (1894).
[4]) Ann. d. Phys. **38**, 90 (1889). Neue Folge.
[5]) Ann. d. Phys. **320**, 230, 653 (1904). 4. Folge, 15.

geben Lenard und Klatt eine große Anzahl gelblicher Phosphore an. Sie benützten als Metallzusätze Blei, Mangan, Antimon, Kupfer, Silber, Wismut und Zink. Tomaschek[1]) erhielt mit Samarium in Calciumsulfid Rötlichgelb, in Strontiumsulfid und Bariumsulfid Gelb. Von diesen Vorschriften wurde die Vorschrift von Mourelo die bekannteste, wir finden sie meist in den Veröffentlichungen über Leuchtsteinkompositionen. Mangan ist ohne Zweifel für die Herstellung gelbleuchtender Phosphore ein beachtenswerter Zusatz. Später fanden Vanino und Zumbusch[2]), daß besonders ein Zusatz von Thorsalzen einen günstigen Einfluß ausübt. Ein hoher Leuchteffekt wird erreicht, wie spätere Versuche von Vanino ergaben, wenn man die Masse 40 Minuten in den glühenden Ofen setzt oder eine Stunde im Ofen erhitzt. Ein Magnesiumzusatz erwies sich als zweckmäßig. Man bereitet sich eine derartige Masse, indem man 20 g Strontiumhydroxyd mit 20 g Strontiumcarbonat, 1 g Lithiumsulfat oder -carbonat, 8 g Schwefel, 1 g Magnesiumcarbonat mischt und diese Mischung mit 2 ccm Thorsulfatlösung (0,5 : 100) verreibt. Man erhält eine prächtig gelbgrün leuchtende Masse. Weitere Versuche, welche der eine von uns mit Pöhlmann ausführte, ergaben, daß die Masse mit 2 ccm Thorsulfatlösung weitaus am besten leuchtet. Zusätze von mehr oder weniger Thor bewirken keineswegs eine Verbesserung des Leuchteffektes.

Die meisten gelbleuchtenden Phosphore zeigen aber kein reines Gelb und sind vielfach von geringer Intensität. Wir suchten beide Übelstände zu beheben und es gelang uns, schön leuchtende, citronengelbe und orangegelbe Leuchtfarben zu erzeugen. Zur Erlangung des Zieles versuchten wir, das Barium der rotleuchtenden Masse teilweise durch Calciumoxyd bzw. Strontiumoxyd zu ersetzen. Das Ausgangsmaterial hierzu bildete folgende Leuchtmasse:

Bariumoxyd	40,0
Schwefel	9,0
Lithiumphosphat . .	0,7
Kupfernitrat	3,0 ccm (0,4 : 100 Alkohol)

[1]) Ann. d. Phys. **75**, 109 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **80**, 81 (1909).

Die Versuche führten in der Tat zu gelbleuchtenden Produkten, aber von geringer Leuchtkraft. Dagegen erzielten wir ein vorzügliches Resultat bei der Verwendung von Bariumcarbonat und Strontiumhydroxyd. Wichtig ist aber hier der Zusatz eines Reduktionsmittels. Zuerst erhielten wir Produkte, welche sehr intensiv leuchteten, aber viele blaue Stellen zeigten. Diese interessante, aber störende Erscheinung verschwand auf Zusatz von Stärke. Am besten als Metallzusätze eigneten sich Kupfer und Thor.

Nach unseren eingehenden und zahlreichen Versuchen erhält man einwurffreie Produkte nach folgenden Vorschriften:

Goldgelb:		Citronengelb:	
Bariumcarbonat . .	25,0	Bariumcarbonat . . .	24,0
Strontiumhydroxyd .	15,0	Strontiumhydroxyd . .	17,0
Schwefel	10,0	Schwefel	10,0
Stärke	3,0	Stärke	3,0
Lithiumsulfat . . .	1,0	Lithiumsulfat . . .	1,0
Magnesiumoxyd . .	1,0	Magnesiumoxyd . . .	1,0
Thorsulfat	2 ccm (0,5:100)	Thorsulfat	2 ccm
Kupfersulfat . . .	3 ccm (0,4:100)	Kupfersulfat	3 ccm

Die gut gemischten Massen werden in den glühenden Ofen eingesetzt und 40 Minuten lang erhitzt.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig

Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter

Von **Heinrich Walbaum** und **Anton Rosenthal**

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Die vor etwa 40 Jahren einsetzende systematische Erforschung der Blütendüfte von Rose, Lavendel, Orangen, Jasmin, Cassie u. a. hat zu der Erkenntnis geführt, daß nicht ein einzelner, für jede Blüte charakteristischer Riechstoff allein den Duft der Blüte hervorbringt, sondern daß immer mehrere Riechstoffe an der Erzeugung des jeder Blüte eigentümlichen Geruchs beteiligt sind.

Einige Riechstoffe kommen in größerer, andere nur in äußerst geringer Menge in den Blüten vor, und gerade diese scheinen oft für die Abrundung und Fülle des Blütenaromas besonders wichtig zu sein.

Wie unter den Händen des Parfümeurs ein den Geruchssinn voll befriedigendes Parfüm nur zustande kommt, wenn durch kunstgerechte Verwendung fixierender Substanzen und einer großen Anzahl von Riechstoffen eine Verschmelzung der einzelnen Gerüche stattfindet zu einem harmonischen, aber charakteristischen und scheinbar einheitlichen Geruch, so arbeitet die Natur mit den gleichen Mitteln in vorbildlicher Weise.

Aber unser Wissen um die Entstehung der Düfte in den verschiedenen Organen der Pflanze und besonders in der Blüte steht erst im Anfang.[1])

[1]) Um die Aufklärung dieses Problems hat sich eine große Anzahl von Forschern bemüht. Wir verweisen auf die ausführlichen Referate in den Berichten von Schimmel & Co. **1923**, 147; **1928**, 160; **1929**, 161. Vgl. auch Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I, S. 265 (1928); Bd. II, S. 823 (1929).

Auch sind die Riechstoffe selbst der verbreitetsten Duftpflanzen noch keineswegs alle bekannt, und über den physiologischen Vorgang, der es bewirkt, daß während der Lebensdauer der Blüte ihre zahlreichen Riechstoffe immer in dem für die Harmonie des Duftes erforderlichen Mengenverhältnis erzeugt werden, kann man sich nur dunkle Vorstellungen machen.

Der nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch wichtigen vollständigen Aufklärung der Blütendüfte steht als erstes Hindernis die Kostbarkeit des Blütenmaterials im Wege.

Doch die Vermutung liegt nahe, daß einige für die Vollendung des Blütenduftes erforderlichen Riechstoffe nicht nur in der Blüte, sondern auch zuweilen in den anderen Teilen der Pflanze erzeugt werden. Diese Riechstoffe könnten vielleicht in der Blüte nur in geringer Menge enthalten und daher kaum nachweisbar sein, dagegen in anderen Pflanzenteilen in verhältnismäßig größerer Menge angetroffen werden. Es ist daher sehr wohl möglich, daß die Untersuchung der Wurzeln und Blätter der Pflanze ebenfalls zur Aufklärung der Blütendüfte beitragen und für ihre Synthese praktische Bedeutung haben kann.

Das aus dem Veilchenblütenextrakt durch Wasserdampfdestillation gewinnbare ätherische Veilchenblütenöl ist, obwohl von H. v. Soden[1]) bereits in kleiner Menge dargestellt, seiner chemischen Natur nach noch nicht aufgeklärt.

Die Beschaffung einer für die gründliche Untersuchung dieses Öls genügenden Substanzmenge würde jedenfalls sehr erhebliche Kosten verursachen, und es ist wohl aus diesem Grunde noch nichts von der Zusammensetzung des Veilchenblütenöls bekannt geworden.

Außer dem Veilchenblütenextrakt wird nun seit mehreren Jahren auch das Extrakt der grünen Veilchenblätter gewonnen und zur Herstellung von Parfümen verwendet. Das frische Veilchenkraut liefert beim Extrahieren mit Petroläther nach Versuchen, die mit Veilchen der Miltitzer Kulturen im Jahre 1908 angestellt wurden, 0,145 % eines grünen, weichen Extraktes, das bei der Destillation mit Wasser-

[1]) Über ätherische Blütenextraktöle. Dies. Journ. [2] **69**, 260 (1904).

dampf ein überaus durchdringend riechendes Öl gibt. Nach seinem Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure mußte das Öl Aldehyde enthalten. H. v. Soden[1]) war der erste, der dieses Öl beschrieben und festgestellt hat, daß es im spezifischen Gewicht und im optischen Drehungsvermögen von dem Öl der Blüte erheblich abweicht. Er erhielt mit Bisulfitlauge eine kleine Menge aldehydischen Öls. Eine nähere Untersuchung ist seitdem nicht bekannt geworden.

Da wir glauben, daß kleine Mengen dieses Öls auch in der Blüte vorkommen und für die Erzeugung des Duftes der Veilchenblüten Bedeutung haben, schien es uns wünschenswert, die chemische Erforschung in Angriff zu nehmen.

Zur Untersuchung diente französisches Veilchenblätterextrakt. Aus 1 kg Extrakt wurde zunächst durch Behandlung mit Alkohol ein großer Teil der geruchlosen Pflanzenwachse entfernt. Das so erhaltene wachsarme Extrakt lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf bei dem Aussalzen und Ausäthern des Destillationswassers 30,8 g eines braunen Öls von starkem Geruch, der in der Verdünnung an den des frischen Gurkensafts erinnerte. Die Konstanten des Öls waren: $d_{15°}$ 0,9270, $n_{D_{20°}}$ 1,47642, α_D nicht erkennbar, S.Z. 20, E.Z. 108,3.

Das Öl wurde im Vakuum destilliert.

Fraktion I	1 g	67— 72°	(4 mm),
„ II	7,8 g	72— 84°	(4 „),
„ III	8,5 g	84—114°	(4 „),
„ IV	5,2 g	114—160°	(4 „),
„ V	—	160—190°	(4 „).

Die letzte Fraktion und der Destillationsrückstand erstarrten und bestanden hauptsächlich aus Wachs und Paraffinen oder anderen schwach riechenden Pflanzenstoffen. Die Menge an flüchtigen Riechstoffen betrug also nur 22,5 g.

Durch weiteres Fraktionieren der Teile II, III und IV wurden schließlich 10 g eines ziemlich einheitlich von 82—86° (6 mm) siedenden Öls von höchst charakteristischem und durchdringendem Geruch erhalten.

Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9038, $n_{D_{20°}}$ 1,47446, α_D −1° 22′, S.Z. 2,8, V.Z. 71,0.

---

[1]) Ätherische Blütenextraktöle. Dies. Journ. [2] **110**, 273 (1925). Vgl. auch W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, ebenda **113**, 357 (1926).

Das Öl verhielt sich wie ein Aldehyd, färbte fuchsinschweflige Säure, bildete mit Bisulfitlauge eine krystallinische Verbindung und gab mit Semicarbazidchlorhydrat in reichlicher Menge ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 158—159° schmolz.

Aus der Mikroanalyse des reinen Semicarbazons ergab sich die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}ON_3$.

I. 4,425 mg gaben 10,040 mg CO_2 und 3,480 mg H_2O.
II. 4,275 mg „ 9,680 mg CO_2 „ 3,360 mg H_2O.
III. 4,130 mg „ 0,788 ccm N bei 25° und 754 mm.
IV. 4,258 mg „ 0,804 ccm N bei 23° „ 754 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	61,49	61,87	61,77	—	—	%
H	8,99	8,80	8,79	—	—	„
N	21,53	—	—	21,68	21,61	„

Der Veilchenblätteraldehyd hat somit die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$.

Oxydation des Aldehyds $C_9H_{14}O$

Zur Überführung des Aldehyds in die Säure $C_9H_{14}O_2$ mittels Silberoxyds bedienten wir uns der von Th. Curtius und H. Franzen[1]) bei der Oxydation des Hexylenaldehyds angewandten Methode.

Zu dem Gemisch einer Lösung von 3 g Veilchenblätteraldehyd in 70 ccm Alkohol mit einer Lösung von 8 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 3,7 g Natron in 150 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Oxydation verlief fast quantitativ und lieferte 2,8 g Säure. Bei Wiederholung der Operation wurden aus 3 g Aldehyd 2,9 g Säure erhalten.

Die Säure gab beim Destillieren im Vakuum folgende Fraktionen:

Fraktion I . . . 0,44 g bis 132° (5 mm),
„ II . . . 2,67 g 132—136° (5 „), $d_{15°}$ 0,9911,
„ III . . . 0,95 g 136—138° (5 „),
„ IV . . . 0,25 g 138—145° (5 „),
Rückstand . . . 0,7 g.

[1]) Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen I. Ann. Chem. **390**, 100 (1912).

Von der Fraktion III (Sdp. 136—138° [5 mm]) wurden 0,5 g in das Silbersalz übergeführt. Das durch Auswaschen mit heißem Wasser gereinigte Silbersalz gab bei der Analyse den einer Säure $C_9H_{14}O_2$ entsprechenden Silbergehalt.

I. 0,1438 g gaben 0,0597 g Ag.
II. 0,1651 g „ 0,0682 g Ag.

	Berechnet für $C_9H_{13}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	41,33	41,52	41,31 %

Es war also die dem Aldehyd $C_9H_{14}O$ zugehörige Säure entstanden.

Oxydation der Säure $C_9H_{14}O_2$

Obwohl die vorhandene Menge der Säure $C_9H_{14}O_2$ sehr gering war, hofften wir doch, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat einen Einblick in die Konstitution der Molekel zu erlangen.

3,3 g der Säure (Fraktion II, III und IV) wurden in 400 g Sodalösung, die etwa doppelt so viel Natriumcarbonat enthielt, wie zur Neutralisation der Säuremenge erforderlich war, gelöst und mit 1380 g einprozent. Kaliumpermanganatlösung oxydiert.

Die Oxydation fand in einem mit Eis gekühlten Rührgefäß statt unter langsamem Zufluß der Permanganatlösung, bis eine dauernde Rotfärbung der Oxydationsmischung eintrat. Nachdem der geringe Überschuß an Kaliumpermanganat mit etwas Natriumbisulfit entfernt war, wurde filtriert und das Filtrat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure bis auf 50 ccm eingedampft. Ein Teil dieser Oxydationslauge gab auf Zusatz von Schwefelsäure nach dem Ausschütteln mit Äther etwa 1 g eines nach Essigsäure riechenden Öls, das zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle schmolzen nach dem Trocknen auf einem Tonscherben bei 98—100° nur unvollständig und zersetzten sich zwischen 125 und 135° unter Gasentwicklung. Da nach diesem Verhalten die krystallisierte Säure Oxalsäure sein konnte, wurde der Rest der Lauge mit einem Überschuß von Essigsäure und sodann mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt. Es entstand ein in Salzsäure löslicher Niederschlag von Calciumoxalat.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat war also aus der Säure $C_9H_{14}O_2$ fast nur Essigsäure und Oxalsäure entstanden. Das Ergebnis dieser Oxydation bestärkte uns in unserer Vermutung, daß die Molekel der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ eine ungesättigte offene Kette sei.

Bei der Hydrierung der Säure würde man also zur Pelargonsäure oder zu einer isomeren Fettsäure $C_9H_{18}O_2$ gelangen.

Um dies zu entscheiden, stellten wir noch einmal aus 1 kg Veilchenblätterextrakt das Veilchenblätteröl her. Wir erhielten aus dem Rohdestillat beim Fraktionieren 12 g einer bei 81—87° (6 mm) siedenden Fraktion, die zum größten Teil aus dem Veilchenblätteraldehyd $C_9H_{14}O$ bestand und bei der Oxydation mit Silberoxyd 10,4 g der Säure $C_9H_{14}O_2$ lieferte.

Methylester der Säure $C_9H_{14}O_2$

10,4 g der Säure $C_9H_{14}O_2$ wurden in einem Überschuß 10prozent. Natronlauge gelöst. Beim Schütteln der Lösung mit 20 g Dimethylsulfat entstanden 8 g des Methylesters. Das Reaktionsgemisch wurde anfangs mit Wasser gekühlt und zuletzt ohne Kühlung $1^1/_2$ Stunden auf einer Schüttelmaschine in Bewegung erhalten. Der Ester destillierte unter 5 mm Druck von 85—95°, die Hauptmenge bei 88—90°. Die Ausbeute betrug 7 g.

Konstanten: $d_{15°}$ 0,9338, α_D $\pm 0°$, $n_{D_{20°}}$ 1,46191. Der Geruch hat etwas Ähnlichkeit mit dem des Heptylmethylketons.

Hydrierung des Esters $C_8H_{13}.COOCH_3$

3,36 g des Esters wurden in methylalkoholischer Lösung im Hydrierungsapparat mit 2 ccm Palladiumchlorür und etwas gereinigter Tierkohle unter Zuführung von Wasserstoff geschüttelt. Zusatz von frischem Katalysator beschleunigte die Reaktion, die nach Aufnahme von 1025 ccm Wasserstoff beendet war. Das ist etwas mehr als die für zwei Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung berechnete Menge.

Der Versuch bestätigte die Annahme, daß die Molekel des Veilchenblätteraldehyds eine offene Kette sein müsse, denn bei ringförmiger Struktur könnte die Säure $C_9H_{14}O_2$ nur eine Doppelbindung enthalten.

Die Ausbeute an hydriertem Ester betrug 2,8 g. Nach Hydrierung der noch übrigen 2,8 g des Esters $C_8H_{13}.COOCH_3$ wurden im ganzen 4,8 g vom hydrierten Ester erhalten.

Konstanten des hydrierten Esters: Sdp. 80° (5 mm), $d_{15°}$ 0,8812, $n_{D_{20°}}$ 1,42355, E.Z. 324,8. ber. für $C_{10}H_{20}O_2$ 325,92. Geruch nach Pelargonsäure-methylester.

Konstanten des zum Vergleich hergestellten Pelargonsäure-methylesters: $d_{15°}$ 0,8799, $n_{D_{20°}}$ 1,42135, E.Z. 328,5.

Nonanamid

1 ccm des hydrierten Esters wurde mit 2 ccm wäßriger konz. Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 165—175° erhitzt. Es entstand das bei 98° schmelzende Nonanamid.

Zum Vergleich stellten wir das Nonanamid aus Pelargonsäure her und fanden dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 98°. Auch das Gemisch beider Präparate schmolz bei 98°.

Analyse des aus dem Aldehyd $C_9H_{14}O$ gewonnenen Nonanamids:

4,075 mg Amid gaben 10,260 mg CO_2 und 4,410 mg H_2O.
5,030 mg „ „ 0,394 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_{19}ON$:		Gefunden:
C	68,69	68,66 %
H	12,185	12,11 „
N	8,91	8,88 „

Nonansäure

Die durch Verseifung des hydrierten Esters (1,5 g) erhaltene Nonansäure (1,29 g) wurde in das Silbersalz übergeführt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Silbersalz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1241 g gaben 0,0506 g Ag.
II. 0,0798 g „ 0,0324 g Ag.

	Berechnet für $C_9H_{17}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	40,71	40,77	40,85 %

Die Untersuchung des Veilchenblätteröls hat ergeben, daß der Hauptbestandteil ein Aldehyd $C_9H_{14}O$ ist. Die Molekel des Aldehyds ist eine offene, unverzweigte Kette von neun

Kohlenstoffatomen mit einer dreifachen oder zwei Doppelbindungen.

Für das Molekulargewicht des Aldehyds $C_9H_{14}O$ und die Daten d_{20^0} 0,9001 und $n_{D_{20^0}}$ 1,47446 findet man die Mol.-Refr. 43,15. Auf $C_9H_{14}O\overset{=}{|}_2$ berechnet sich die Mol.-Refr. 42,838. Eine nennenswerte Exaltation, die sich aus einer Konjugation von Doppelbindungen ergeben müßte, tritt also nicht hervor. Für einen Aldehyd mit Acetylenbindung, $C_9H_{14}O\overset{\equiv}{|}$ berechnet sich die Mol.-Refr. 41,770.[1]) Eine dreifache Bindung ist demnach nicht wahrscheinlich. Bisher sind in der Natur auch noch keine Produkte mit einer Acetylenbindung angetroffen worden. Wir nehmen daher an, daß der Aldehyd $C_9H_{14}O$ zwei Doppelbindungen in nicht konjugierter Stellung enthält, also ein Nonadiënal ist, und hoffen noch durch weitere Versuche aufzuklären, welche Kohlenstoffatome in der Kette an den mehrfachen Bindungen beteiligt sind.

Die sehr ausführlichen Arbeiten von Curtius und Franzen[2]) über das flüchtige Öl des grünen Laubes der Hainbuche und anderer Pflanzen hatten gezeigt, daß außer niederen Fettaldehyden in allen Blättern als Hauptbestandteil der α,β-Hexylenaldehyd, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C\overset{O}{\underset{H}{<}}$, enthalten ist. Aldehyde mit neun Kohlenstoffatomen waren nur in geringer Menge nachweisbar und sind nicht untersucht worden.

Nach unseren Beobachtungen kann im Veilchenlaub der Hexylenaldehyd, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden sein. Etwas größer als die für Hexylenaldehyd in Betracht kommende Fraktion ist der höher als $C_9H_{14}O$ siedende Teil des Veilchenblätteröls. Unsere Untersuchung dieser Fraktion muß aber einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

---

[1]) Ein Noninal wurde 1904 von Ch. Moureu und R. Delange synthetisch gewonnen. Vgl. Beilstein, 4. Aufl., I, S. 751.

[2]) Ann. Chem. **390**, 89 (1912); **404**, 93 (1914).

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz bei Leipzig

Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls

Von **Heinrich Walbaum** und **Anton Rosenthal**

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Eine vor mehreren Jahren ausgeführte Untersuchung der hochsiedenden Teile des japanischen Pfefferminzöls[1]) hatte gezeigt, daß das β,γ-Hexenol ein Bestandteil dieses Öls ist und darin in Form von Estern vorkommt, unter denen der stark riechende Phenylessigester Beachtung verdient. Da die Oxydation des Hexenols zum Hexenal mittels Chromsäure nur geringe Ausbeuten ergeben hatte, sollte zum weiteren Beleg der primären Natur des Alkohols das β,γ-Hexenol durch Reduktion in den normalen primären Hexylalkohol (Hexanol) übergeführt werden.

n-Hexylalkohol

500 g β,γ-Hexenol (Sdp. 55—56° [9 mm], $d_{15°}$ 0,8508, α_D −0°10′, $n_{D_{20°}}$ 1,48030) wurden mit Wasserstoff und Nickelkatalysator reduziert und nahmen etwa 125 Liter Wasserstoffgas auf, ein Quantum, das für die Sättigung einer Doppelbindung erforderlich ist.

Der entstandene Alkohol hatte den Geruch des normalen Hexylalkohols und folgende Konstanten: Sdp. 57° (7 mm), $d_{15°}$ 0,8237, $n_{D_{20°}}$ 0,41755. Als Konstanten für den käuflichen normalen Hexylalkohol wurden ermittelt: Sdp. 59° (7 mm), $d_{15°}$ 0,8287, $n_{D_{20°}}$ 1,41905. Der durch Reduktion aus β,γ-Hexenol erhaltene Hexylalkohol bildete mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan, das sich aus Petroläther in großen Krystallen vom Schmp. 42—43° abschied. Das gleiche Phenylurethan entstand

[1]) H. Walbaum, dies. Journ. [2] 96, 245 (1919).

aus dem zum Vergleich herangezogenen käuflichen Hexylalkohol. Die Mischprobe beider Urethane schmolz ebenfalls bei 42—43°.

Säuren aus japanischem Pfefferminzöl

Die Untersuchung der Säuren, die bei der Verseifung der hochsiedenden Ester des japanischen Pfefferminzöls erhalten werden, hatte schon früher ergeben, daß der krystallinisch sich abscheidenden Phenylessigsäure noch beträchtliche Mengen flüssiger Säuren beigesellt sind, die zum Teil durch einen starken tierischen Geruch auffallen und in dem Öl an Hexanol und Menthol gebunden vorkommen.

Nach Abschleudern der Phenylessigsäure wurde das flüssige Säuregemisch wiederholt fraktioniert. Ein bei 98° (5 mm) siedender Anteil erstarrte und lieferte nach dem Umkrystallisieren aus 20 prozent. Methylalkohol Krystalle vom Schmp. 34 bis 35°. Die Titration der Säure ergab die Säurezahl 488,6. Berechnet für $C_6H_{10}O_2$ S.Z. 491,7.

Analyse des Silbersalzes der Säure

I. 0,4157 g gaben 0,2040 g Ag.
II. 0,4342 g „ 0,2126 g Ag.

	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	48,82	49,07	48,96 %

Es liegt somit eine Hexensäure vor, die, wie sich beim Bromieren der Säure zeigte, mit α,β-Hexensäure identisch ist.

1,42 g Säure wurden in 9 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Abkühlung der Lösung mit 1,86 g Brom in 11 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende Bromid hatte nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 72—73° in Übereinstimmung mit der Angabe für den Schmelzpunkt der α,β-Dibromcapronsäure von R. Fittig und C. F. Baker.[1])

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle nahmen 11,4 g der Hexensäure 2250 ccm Wasserstoff auf; be-

[1]) Ann. Chem. 283, 121 (1894).

rechnet 2240 ccm. Die entstandene Capronsäure destillierte bei 206°; ihr Ammoniumsalz gab beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° ein Säureamid vom Schmp. 100°. Die Mischprobe mit Capronamid schmolz ebenfalls bei 100°.

Synthese der α,β-Hexensäure

Einer Lösung von 100 g Malonsäure in 160 g Pyridin wurden 75 g n-Butyraldehyd zugesetzt.[1]) Das Reaktionsprodukt bildete erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine klare Lösung, die nach dem Erkalten mit Salzsäure gesättigt und ausgeäthert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurden sodann durch Ausschütteln mit Sodalösung 46 g α,β-Hexensäure vom Sdp. 103° (6 mm) gewonnen. Der Äthylester der Säure entstand in 60 prozent. Ausbeute beim Kochen der Säure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure; Sdp. 56° (6 mm).

Die aus dem Ester durch Verseifung zurückgewonnene α,β-Hexensäure hatte den gleichen Schmelzpunkt wie die aus dem japanischen Pfefferminzöl isolierte Säure. Ein Gemisch beider Säuren schmolz ebenfalls bei 34—35°.

In den höher siedenden Fraktionen des Säuregemisches finden sich noch weitere teils gesättigte, teils ungesättigte Fettsäuren, deren genaue Untersuchung noch zurückgestellt werden mußte.

Aus den bis 160° (4 mm) siedenden Teilen wurde bei der Veresterung mit Methylalkohol ein Methylester von folgenden Konstanten erhalten: Sdp. 112—113° (4 mm), $d_{15°}$ 0.7919, $n_{D_{20°}}$ 1.44129, S.Z. 0, E.Z. 280, berechnet für $C_{10}H_{21}COOCH_3$ E.Z. 280.29. Die Fraktion enthält demnach eine Säure $C_{11}H_{22}O_2$.

Ferner konnte durch mehrmaliges Fraktionieren eine bei 156—157° (4 mm) siedende flüssige Säure abgetrennt werden. Volumetrisch ermittelt, war ihr Äquivalentgewicht 194,14; berechnet auf $C_{12}H_{18}O_2$ 195. Die Analyse des Silbersalzes der Säure führte ebenfalls zu Werten, die dieser Formel entsprechen.

[1]) Vgl. V. J. Harding u. Ch. Weizmann, Δ^1-Nonylenic Acid. Journ. chem. Soc. 97, 301 (1910).

I. 0,2151 g gaben 0,0775 g Ag.
II. 0,1689 g „ 0,0607 g Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	35,93	35,98	35,96 %

Eine bei 170—180° (4 mm) siedende Fraktion erstarrte zu einem Krystallbrei. Die Titration der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Säure ergab das Äquivalentgewicht 237; berechnet auf $C_{15}H_{24}O_2$ 236,19.

Es war auffallend, daß keine der isolierten Säuren den gesuchten Bockgeruch zeigte, dieser vielmehr beim fortgesetzten Fraktionieren zu verschwinden schien.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz bei Leipzig

Über die Prüfung der Blütenextrakte

(I. Mitteilung)

Von **Heinrich Walbaum** und **Anton Rosenthal**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Die hauptsächlich in Südfrankreich heimische Blütenindustrie erzeugt jährlich bedeutende Mengen Blütenextrakte, die in der feineren Parfümerie Verwendung finden. Während früher zur Absorption und Extraktion der Blütendüfte nur Fette oder fette Öle verwendet wurden (Enfleurage, Mazeration), hat in den letzten Dezennien die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (Petroläther) Bedeutung erlangt.

Obwohl die Ausbeute an Blütenriechstoffen bei der Enfleurage in einigen Fällen erheblich größer ist als bei der Extraktion mit Petroläther, so ist dieses neue Verfahren doch dem alten in anderer Hinsicht überlegen. Namentlich, was den Geruch anbetrifft, muß man im Vergleich mit den Blütenpomaden den mit Petroläther erhaltenen Extrakten den Vorzug geben, weil es leichter gelingt, das flüchtige Lösungsmittel von den Blütenriechstoffen zu entfernen als die Fette.

Die Auswaschungen der Blütenpomaden sind niemals ganz frei von Fettresten und haben daher stets einen den Fetten entstammenden etwas ranzigen Nebengeruch.

Wenn man somit von einem Blütenextrakt heute schon einen sehr hohen Grad von Geruchsreinheit verlangen und vielleicht noch weitere Fortschritte nach dieser Richtung erwarten kann, so ist man mit der Ausarbeitung von Methoden, die zur Prüfung der Qualität oder zum Nachweis von Verfälschungen dienen können, noch im Rückstande.

Bei der Prüfung dieser Handelsprodukte ist man an erster Stelle natürlich auf den Geruchssinn angewiesen, dessen Urteilsvermögen durch fortgesetzte Übung an Vergleichsobjekten

einen hohen Grad von Sicherheit erlangt. Es würde aber von großem Wert sein, wenn die mehr subjektive Geruchsanalyse noch durch objektive Prüfungsmethoden unterstützt werden könnte, die ohne Zerstörung einer größeren Menge des oft kostbaren Materials Aufschluß über die Reinheit der Extrakte oder deren Gehalt an Riechstoffen zu geben vermögen. Wir möchten hier über einige Erfahrungen berichten, die wir seit 1922 bei der Prüfung von Blütenextrakten verschiedener Herkunft gesammelt haben, und die bei weiterem Fortschritt der Arbeiten vielleicht dazu dienen können, für die Prüfung der Blütenextrakte ein Arbeitsschema aufzustellen und bestimmte, die sichere Beurteilung dieser Produkte erleichternde Konstanten zu ermitteln. Es würde verfrüht sein, an eine schematische Prüfungsmethode zu denken, wenn man nicht schon durch eingehende Studien mit den Hauptbestandteilen der wichtigsten Blütenöle bekannt geworden wäre. Immerhin muß man im Auge behalten, daß die Zusammensetzung eben noch keineswegs restlos aufgeklärt ist, und daß auch die einen so erheblichen Teil der Extrakte ausmachenden geruchlosen Begleitstoffe der Blütenöle nicht vollkommen erforscht sind.

I. Geruchsprüfung

Die im Handel befindlichen Blütenextrakte sind teils mehr oder weniger feste, teils flüssige Substanzen von grünlicher, bräunlicher bis dunkelbrauner Farbe.

1. Konkrete Extrakte (Essences concrètes) sind die durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Blütenextrakte, die nach Entfernung des Extraktionsmittels als weiche Massen zurückbleiben und außer dem ätherischen Blütenöl beträchtliche Mengen der in den Blüten vorkommenden Wachse, Paraffine und Harze enthalten.

2. Flüssige Extrakte sind die im Handel mit verschiedenen Namen wie Essences absolues, Hyperessences, Solvessences liquides usw. bezeichneten, aus den Essences concrètes hergestellten wachsärmeren Blütenöle oder solche, die aus den Blütenpomaden durch Auswaschen mit Alkohol und nachfolgende Entfernung des Alkohols als flüssige, aber nicht ganz fettfreie Blütenöle gewonnen werden.

Um diese Produkte auf den Geruch zu prüfen, kann man folgendermaßen verfahren[1]):

Man löst 1 g des konkreten Blütenextraktes in 50 ccm reinem 96 prozent. Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler auf, kühlt die Lösung auf 15° ab und filtriert.[2])

Zur Prüfung der Lösung läßt man dann 0,05 oder 0,1 ccm auf einem Streifen etwas steifen Filtrierpapiers von 5 cm Breite und 12 cm Länge verdunsten, indem man darauf achtet, daß der nach der Benetzung sich ausbreitende Fleck nicht die Grenzen des Streifens erreicht.

Man vergleicht durch wiederholtes Anriechen den Geruch des zu untersuchenden Produktes mit einem zuvor ebenso hergestellten Muster einwandfreier Qualität.

Es läßt sich auf diese Weise der Geruch der Qualität nach sehr gut, der Quantität (Geruchsstärke) nach natürlich weniger genau beurteilen. Um sicher zu gehen, kann man das Experiment beliebig oft wiederholen unter Berücksichtigung der Zeitdauer der einzelnen Verflüchtigungspausen.

Ebenso prüft man die flüssigen Extrakte. In diesem Falle werden 0,5 g des Öles in 50 ccm Alkohol gelöst.

II. Physikalische und chemische Prüfung

Von den physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden haben wir zunächst nur die Bestimmung des Erstarrungspunktes und der Verseifungszahlen angewendet, weil diese am wenigsten Material erfordert. Die Konstanten $d_{15°}$, α_D und n_D kommen bei der Beschaffenheit des Materials nicht in Frage.

1. Konkrete Extrakte

Bei Essence concrète Jasmin wurde an 15 untersuchten Extrakten der Erstarrungspunkt zwischen 48 und 51°, im Durchschnitt: Erstp. **49,7°** gefunden. Die Verseifungszahl war bei 40 Untersuchungen 90—123, im Durchschnitt V.Z. **104**.

[1]) H. Walbaum, Die natürlichen Blütenöle und ihre Gewinnung, Werkvortrag vom 27. Juni 1927, Schimmel & Co. A.-G., Miltitz; A. Rosenthal, Die Geruchsprüfung, Der Parfumeur **2**, 33 (1928).

[2]) Bei Rosenextrakt ist es besser, die Lösung nur auf 20° abzukühlen.

Dieselben Konstanten wurden bei einem aus sicherer Quelle stammenden reinen Extrakt ermittelt und waren Erstp. **49,8°**; V.Z. **106,2**.

Um zu sehen, inwieweit sich diese Konstanten ändern, wenn normales Extrakt mit Blütenwachs, das in größeren Mengen bei der Herstellung der wachsameren Extrakte aus den konkreten abfällt, verschmolzen wird, wurde eine Mischung hergestellt aus:

	Erstp.	V.Z.
80 % Jasmin concrète, normal . . .	50,5°	98 und
20 % Jasminblütenwachs	58,5°	63,5
Die Mischung hatte	52,3°	92,4

Der Erstarrungspunkt der Mischung lag also höher, die Verseifungszahl niedriger als bei einem normalen Extrakt.

Bei bulgarischem konkreten Rosenextrakt wurde an 16 Extrakten der Erstarrungspunkt von 41—46,5° gefunden.

Als Durchschnittszahl ergab sich Erstp. **44,4°**.

Die Verseifungszahl war bei den 16 Untersuchungen 31 bis 56, im Durchschnitt V.Z. **37,3**.

Konstanten des Miltitzer Rosenextrakts, konkret:

	Erstp.	V.Z.	Ernte
Rosa damascena . . .	44°	50,4	1921
„ „ . . .	40°	44,8	1923
„ „ . . .	46,5°	47,6	1927
Gruß an Teplitz . . .	45,5°	43,4	1925
Pharisäer	49°	42,0	1925
Mrs. John Laing . . .	47°	47,6	1925

Wenn aus dem Rosenextrakt das Extraktionsmittel (Petroläther) nicht vollkommen entfernt wird, liegen die Werte für Erstarrungspunkt und Verseifungszahl unter den Durchschnittszahlen.

Es wurde ein bulgarisches Rosenextrakt angeboten vom Erstp. 33° und von der V.Z. 32,2, aus dem noch 22,5 % Petroläther abdestilliert werden konnten.

Wir stellten fest, daß ein normales Rosenextrakt vom Erstp. 44,5°

mit 5 % Petroläther vermischt den Erstp. 41,5°,
„ 15 % „ „ „ „ 37°,
„ 25 % „ „ „ „ 34°

aufweist.

Das Handelsprodukt enthielt demnach etwa 25% Petroläther.

Essence concrète fleurs d'Orangeur ist von weicher, salbenartiger Konsistenz und dunkelbrauner Farbe. Die Bestimmung ergab an 10 verschiedenen Mustern V.Z. 85,2 bis 106,4, im Durchschnitt V.Z. **97,07.**

Essence concrète Lavande ist ebenfalls weich, von gelblicher bis grüner Farbe. Die Untersuchung von 10 Extrakten ergab die Säurezahl 5,6—28 und die Esterzahl 95,2—126,0, im Durchschnitt S.Z. **15,4**, E.Z. **107,0.**

Bei Essence concrète Reseda wurde gefunden Erstarrungspunkt 51° und Verseifungszahl 89,6—123,2, im Durchschnitt Erstp. **51°**, V.Z. **111.**

Folgende Konstanten zeigten:

	Erstp.	S.Z.	E.Z.	V.Z.
Ess. concrète Violette Victoria	45,5°	11,2	95,2	—
„ „ Oeillet (Nelke) . . .	53,5°	—	—	44,8
„ „ Mimosa	48,2°	28	44,8	—
„ „ Tubereuse	56,9°	—	—	117,6
„ „ Cassie Ac. Farnes. .	46,5°	—	—	103,6
„ „ Genêt (Ginster) . . .	49,8°	—	—	44,8
„ „ Philadelphus (Miltitz)	51,3°	—	—	103,6

In dem flüchtigen Öl aus der Essence concrète Violette Victoria, die von einer angesehenen französischen Firma bezogen war, wurde Heliotropin aufgefunden. Das Öl gab mit Semicarbazid-chlorhydrat ein Semicarbazon vom Schmp. 224° bis 225°. Die Mischprobe mit Heliotropin-semicarbazon hatte den Schmp. 226°. Bei der Zerlegung des aus dem Veilchenblütenöl erhaltenen Semicarbazons mit Schwefelsäure trat deutlich wahrnehmbarer Heliotropingeruch auf.[1]) In dem flüchtigen Öl von Mimosa wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat Anisaldehyd nachgewiesen; Schmelzpunkt des aus dem Öl erhaltenen Semicarbazons 204—205°, Schmelzpunkt der Mischprobe mit Anisaldehyd-semicarbazon ebenfalls 204—205°. Anisaldehyd

[1]) Was es mit dem Vorkommen von Heliotropin in Veilchenblüten für eine Bewandtnis hat, müssen wir zunächst dahingestellt sein lassen, weil wir gegenwärtig über kein von uns selber hergestelltes Veilchenblütenextrakt zur Nachprüfung dieses Befundes verfügen.

ist, wie schon bekannt, auch ein Bestandteil des Cassieöls von Acacia Farnes. und Acacia Cavenia.

2. Flüssige Extrakte

Da die flüssigen Extrakte meist sehr dunkel und oft nicht ganz klare Öle sind, so kommt die Bestimmung von α_D und n_D nicht in Betracht. Dagegen können in besonderen Fällen das spezifische Gewicht und die Löslichkeit in verdünntem Alkohol in Frage kommen. Die Verseifungszahl ist auch hier ein wichtiges Kriterium. Wir fanden bei

	S.Z.	E.Z.	V.Z.	E.Z. nach Actlg.
Jasmin:				
Jasmin liquide absolue aus Ess. concr.	11,2	120,4	—	—
„ „ „ „ Enfleurage	112	95,2	—	164,3
„ „ „ Châssis[1]) . .	25,2	134,4	—	—
„ „ superabsol. (100%) . .	33,6	252	—	—
„ „ Solvessence	—	—	117,6	—
„ Hyperessence	44,8	238	—	—

	S.Z.	E.Z.	E.Z. nach Actlg.
Orangenblüte:			
Hyperessence fleurs d'Oranger im Durchschnitt	**16,4**	**82.6**	—
Rose[2]):			
Essence liquide absol. F.	14	19,6	184,8
Hyperessence im Durchschnitt	**9,2**	**18,6**	—
Miltitz *Rosa damascena*, wachsarm, Ernte 1926	19	52,3	—
Lavendel:			
Hyperessence Lavande selecta	5,6	123,7	—
Cassie (Ac. Farnesiana):			
Hyperessence Cassie (Ac. Farnesiana) . . .	58,8	100,8	—
Essence liquide Syria Cassie	61,6	123,2	—
Essence liquide Ginster (Genêt)	33,6	85,9	—
Hyperessence Tubereuse . . . d_{15}^{0} 0,9865	75,6	221,2	—
Solvessence liquide Gardenia	18,7	134,4	—
Solvessence liquide Champaca	—	125,1	—
Reseda, wachsarm, Miltitz	123,2	95,2	—
Essence liquide Reseda	39,2	184,8	—
Essence liquide Jacinthe	11,2	89,6	—

[1]) Jasmin Châssis ist ein Produkt, das man aus Blüten erhält, die bereits durch das Enfleurageverfahren hindurchgegangen sind. Diesen Blüten werden die noch in ihnen zurückgebliebenen Riechstoffe durch Extraktion mit Petroläther entzogen. Das Extrakt wird dann durch Behandlung mit Alkohol möglichst von Fettresten befreit. Nach freundlicher Mitteilung von Dr. E. Guenther, New York.

[2]) Vgl. Ber. von Schimmel u. Co. 1926, 104.

Nachweis von Phthalsäure-diäthylester

Da der Phthalsäure-diäthylester heutzutage als Verdünnungsmittel sehr beliebt ist, kann es nicht wundernehmen, wenn man ihm auch in den flüssigen Extrakten begegnet.

Ein quantitatives Bestimmungsverfahren für Phthalsäure-diäthylester, das wir schon seit 3 Jahren anwenden, eignet sich vorzüglich zum Nachweis dieses Esters in Blütenölen. Es beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumphthalats in Alkohol.[1]) Der Niederschlag von Kaliumphthalat, der sich beim Verseifen eines Phthalsäureester enthaltenden Öls mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge bildet, wird nach dem Abkühlen abgesaugt, eine Stunde bei 110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des gefundenen Kaliumphthalats gibt, mit 0,917 multipliziert, das Gewicht des in der untersuchten Ölmenge vorhandenen Phthalsäure-diäthylesters an.

Beispiele:

Von einer 10prozent. Mischung von Phthalsäure-diäthylester und Linalool gaben bei der Verseifung:

5 g 0,530 g Kaliumphthalat = 0,486 g Phthalsäureester.
Gefunden 9,72% Berechnet 10%

Von einer 50proz. Mischung von Phthalsäure-diäthylester und Linalool gaben:

I. 2 g 1,0775 g Kaliumphthalat = 0,9881 g Phthalsäureester.
Gefunden 49,4%. Berechnet 50%.

II. 2 g 1,0773 g Kaliumphthalat = 0,9879 g Phthalsäureester.
Gefunden 49,38%. Berechnet 50%.

Phthalsäure-diäthylester in flüssigen Extrakten

Wir prüften nach diesem Verfahren Originalprodukte französischer Fabrikanten:

Jasmin (100%). V.Z. 226,8. 3,33 g des Öls gaben bei der Verseifung mit 38 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge

[1]) Eine auf derselben Wahrnehmung fußende quantitative Bestimmung von Phthalsäureester ist von J. A. Handy und L. F. Hoyt angegeben. Journ. Amer. pharm. Assoc. **15**, 454 (1926); Ber. von Schimmel u. Co. **1927**, 169.

0,156 g trockenes Kaliumphthalat = 0,143 g Phthalsäureester = 4,3%. Die aus dem Kaliumsalz isolierte Säure schmolz bei 199—200°, das Anhydrid bei 130—131°, Mischprobe mit Phthalsäure-anhydrid ebenfalls bei 130—131°.

Jasmin. S.Z. 42; V.Z. 299,6. 4 g des Öls schieden, mit 50 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge verseift, ein unlösliches Salz ab, dessen Gewicht nach dem Trocknen 1,436 g betrug. Das Salz löste sich bis auf einen Rest von 0,020 g in Wasser.

Die abgeschiedene Menge Kaliumphthalat betrug mithin 1,416 g = 1,298 g Phthalsäureester = 32,5%.

Schmelzpunkt des aus der isolierten Phthalsäure erhaltenen Anhydrids 130—131°; Mischprobe mit Phthalsäure-anhydrid Schmp. 129—130°.

Violette de Parme, S.Z. 16,8; E.Z. 373,3, enthielt 66,4% Phthalsäureester.

Violette Victoria, S.Z. 78,4; E.Z. 109,2, enthielt 4% Phthalsäureester.

Tubereuse, S.Z. 78,4; E.Z. 347,2, enthielt 15,9% Phthalsäureester.

Außer Phthalsäureester enthielt dieses Öl noch reichliche Mengen von Fett.

Jacinthe, S.Z. 11,2; E.Z. 89,6, enthielt 6,2% Phthalsäureester.

Reseda, S.Z. 39,2; E.Z. 184,8, enthielt 21,7% Phthalsäureester.

Bei sämtlichen Untersuchungen wurde die Phthalsäure isoliert und einwandfrei durch den Schmelzpunkt des Anhydrids 130—131° und den einer Mischprobe nachgewiesen.

III. Prüfung der Extrakte mit dem Rückflußdestillator

Die bisher genannten Prüfungsmittel geben, so brauchbar sie für die Beurteilung der Extrakte sein mögen, doch keinen Aufschluß über den Gehalt an Blütenriechstoffen in den verschiedenen Produkten, die ja alle mehr oder weniger noch für den Geruch unwesentliche Stoffe wie Wachse, Paraffine, Harze und, wenn aus Pomaden hergestellt, Fette enthalten.

Um die Blütenriechstoffe so vollkommen wie möglich aus den Extrakten zu gewinnen, hat man schon lange das Destillationsverfahren mit Wasserdampf angewendet, wobei das Destillationswasser nach Zusatz von Kochsalz sorgfältig ausgeäthert und der Äther im Vakuum von dem mit Wasserdampf überdestillierten Blütenöl getrennt wird.[1])

Unserem Bestreben dieses Verfahren zu einem im Laboratorium leicht ausführbaren und für quantitative Bestimmungen geeigneten Hilfsmittel auszugestalten, kam eine amerikanische Veröffentlichung[2]) entgegen, in der ein Apparat zur Bestimmung des Ölgehaltes der Drogen angegeben wird.

In dem dort beschriebenen Apparat wird unter Anwendung des ja auch im Betriebe üblichen Rückflußprinzips das aus dem Untersuchungsmaterial mit Wasserdampf ausdestillierte Öl in einer graduierten Vorlage gesammelt und gemessen.

Da das Messen der ausdestillierten Ölmenge für unsere Zwecke nicht genau genug ist, gaben wir unserem Apparat die aus der nachstehenden Figur ersichtliche Form.

Der aus Glas hergestellte Apparat besteht aus drei Teilen.

Der zur Aufnahme des Untersuchungsmaterials dienende Rundkolben (Inhalt 225 ccm) ist durch einen Schliff mit einer 25 cm hohen Kolonne verbunden. In der Kolonne liegen auf einem unten eingesetzten weitmaschigen Drahtnetz einige Glaskugeln, die Überschäumen oder Spritzen verhindern sollen.

Die Kolonne mündet in ein zylindrisches Rohr, in das ein eingeschliffener Kühler hineinragt. Unterhalb des Kühlers verengt sich das Rohr und erweitert sich sodann wieder zu einer etwa 25 ccm großen Vorlage, die zur Aufnahme des abdestillierten Öls dient. Das Destillationswasser fließt, wie aus der Figur ohne weiteres verständlich, in die Kolonne zurück.

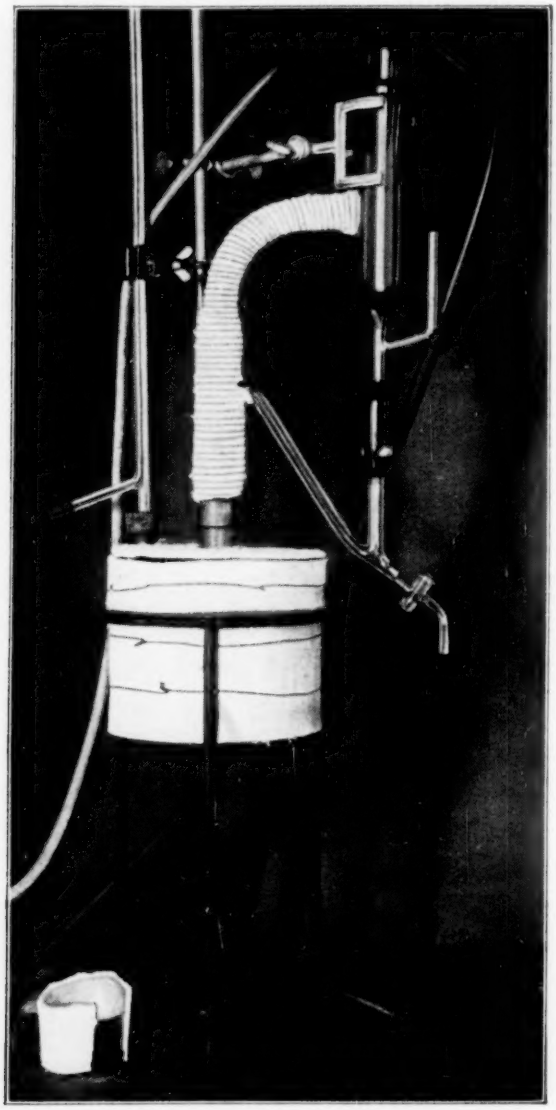
Ein seitlich unterhalb des Kühlraumes angebrachtes Entlüftungsrohr dient zum Druckausgleich und ein eingeschliffener Glashahn zum Ablassen des Destillats.

---

[1]) H. Walbaum, dies. Journ. [2] **68**, 236 (1903); H. v. Soden, ebenda [2] **69**, 261 (1904); [2] **110**, 273 (1925); W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, ebenda [2] **113**, 357 (1926).

[2]) J. F. Clevenger, Apparatus for volatile oil determination, Amer. Perfumer **23**, 467 (1928).

In den Kolben werden genau 10 g konkretes oder 5 g flüssiges Extrakt abgewogen und außerdem etwa 10 g Kochsalz. Nachdem die Kolonne aufgesetzt ist, gießt man 100 ccm Wasser



Rückflußdestillator

durch die Vorlage in den Destillierapparat. Das im Rückflußrohr zurückbleibende Wasser wird mit 20 ccm reinem, alkoholfreiem Äther überschichtet. Nach dem Einsetzen des Kühlers ist der Apparat zur Destillation fertig.

Es zeigte sich bei den ersten Versuchen, daß die Regulierung der als Heizquelle dienenden Gasflamme sehr umständlich und ungenau ist. Da aber die Methode nur bei gleichmäßigem Destillieren befriedigende Resultate geben kann, mußte zunächst dieser Übelstand beseitigt werden. Dies gelang vollkommen durch die Anwendung eines zweckmäßigen Luftbades. Das aus Eisenblech hergestellte Luftbad ist ein ungefähr halbkugelförmiges, doppelwandiges Gefäß, in dem der auf einem kleinen Untersatz ruhende Destillierkolben so viel Platz hat, daß er die Wand des Luftbades nicht berührt.

In den das Luftbad umschließenden Raum wird als Heizflüssigkeit Tetralin gegossen. Dieser ringsum abgeschlossene Heizraum hat eine Öffnung, in die ein als Rückflußkühler dienendes Rohr eingesetzt ist. Das Rohr hat einen abwärts gerichteten Ansatz, damit die beim Anheizen des Tetralins zuerst auftretenden Wassertropfen abdestilliert werden können.

Durch das mit einer Flamme im Sieden erhaltene Tetralin wird die Temperatur des mit einem Deckel verschließbaren Luftbades konstant auf 182° erhalten. Nach dem Einsetzen des Apparates in das Luftbad beginnt die Temperatur zu sinken, aber da immer eine gleichbleibende Wärmezufuhr stattfindet, verläuft die alsbald eintretende Destillation so gleichmäßig, daß das Destillat in fast gleichen Zeitintervallen in die Vorlage tropft. Das Öl sammelt sich in dem Äther, während das Wasser in den Kolben zurückfließt.

Die einmal in Gang gesetzte Destillation bedarf nur gelegentlicher Aufsicht, da Kolonne und Luftbad durch Asbesthüllen genügend gegen Temperaturschwankungen geschützt sind.

Nach fünfstündigem Destillieren werden aus der Vorlage Wasser und Äther in einen Scheidetrichter abgelassen und Kühler und Vorlage mit Äther abgespült.

Von der ätherischen Lösung des Destillats wird in einem tarierten Rundkolben der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rest schließlich durch halbstündiges Evakuieren auf etwa 6 mm bei Zimmertemperatur entfernt.

Aus der Menge des Rückstandes berechnet sich der Prozentgehalt des aus dem untersuchten Extrakt erhaltenen Öls.

Wir überzeugten uns davon, daß beim Umspülen des Destillats aus dem Apparat in den Scheidetrichter und Rundkolben

und beim halbstündigen Evakuieren nur äußerst geringe Ölverluste auftreten. So wurden z. B.

von 1,43 g Jasminöl wiedergewonnen 1,425 g,
„ 1,38 g „ „ 1,375 g.

Bezeichnung der Blütenextrakte: (10 g Essence concrète, 5 g Essence liquide oder wachsarm; Destillationsdauer: 5 Stunden)	Konstanten der Extrakte:				Konstanten des Destillats:				
	Erstp.	S.Z.	E.Z.	V.Z.	Ölgehalt %	S.Z.	E.Z.	Phys. Konstanten	
Ess. concr. Jasmin	50,3°	—	—	100,8	15,4	2,7	196,4		
Kontrollbestimmung	50,3°	—	—	100,8	15,3	—	—		
Ess. concr. Jasmin M. . .	50°	—	106	—	14	1,4	208		
„ „ „ Ch. . .	50,5°	—	98	—	13,5	2,4	213,5		
„ „ „ Ch. . . mit 20% Blütenwachs	52,3°	—	92,4	—	10,4	2,4	197,9		
Ess. liqu. absol. Jasmin F aus Extrakt .	—	11,2	120,4	—	32,0	2,8	193,2		
„ „ „ aus Enfleur. F	—	112	95,2	—	14,4	7,8	276,1		
„ „ „ Châssis F . .	—	25,2	134,4	—	27,2	5,6	207,2		
Jasmin wachsarm aus Extr.	—	8,4	123,2	—	29,0	3,7	199		
Ess. concr. fleurs d'Orang.	—	—	—	95,2	35,8	0	74,7	$d_{15°}$ 0,8902; α_D −1° 40′; $n_{D_{20°}}$ 1,47151	
Kontrollbestimmung	—	—	—	—	35,6	—	—		
„ „	—	—	—	—	35,9	—	—		
„ „	—	—	—	—	36,0	—	—		
„ „	—	—	—	—	35,6	—	—		
„ „	—	—	—	—	35,7	—	—		
Rose Solvessence concr.	45,5°	—	—	53,2	28,5	2,9	10,7	—	E.Z. n. Acetyl. 304,3
„ Kontrollbestimmung	—	—	—	—	28,0	—	—		
„ konkret, bulgar. . .	44°	—	—	36,4	35,0	1,7	11,2	$d_{15°}$ 0,9714; α_D −2° 28′; $n_{D_{20°}}$ 1,50716	E.Z. n. Acetyl. 313,5
„ Kontrollbestimmung	—	—	—	—	35,0	—	—		
„ konkret, bulgar. . .	44,5°	—	—	33,6	29,7	6,5	12,1		
„ wachsarm „ .	—	13,0	30,8	—	42,6	6,6	10,9		
„ concrète, franz. . . .	46°	—	—	32,2	27,7	2,0	8,1		
Kontrollbestimmung	—	—	—	—	27,9	—	—		
„ liqu. absol. franz. . .	—	14	19,6	—	46,6	5,6	11,2		
Kontrollbestimmung	—	—	—	—	47,0	—	—		
„ Gruß an Teplitz, konkr.	45,5°	—	—	43,4	18,7	9	32,9	$d_{15°}$ 0,9009; α_D −5° 17′; $n_{D_{20°}}$ 1,46320	Estergehalt 52,3%
Ess. concr. Lavande . . .	—	5,6	126,0	—	54,0	0,9	149,3		
Kontrollbestimmung	—	—	—	—	53,9	—	—		
Solvess. liquide Gardenia	—	18,7	134,4	—	36,6	3,1	195,8		
„ concr. de Cassie	46,5°	—	—	103,6	6,6	32,5	194,8		
Kontrollbestimmung	—	—	—	—	6,4	—	—		
„ „	—	—	—	—	6,9	—	—		
Ess. concr. Mimosa	48,2°	28,0	44,8	—	6,2	26,4	84,5		
„ „ Oeillet (Nelke	53,5°	—	—	44,8	8,9	0,4	20,0		
Ess. liqu. Genêt (Ginster)	—	33,6	85,9	—	5,0	—	101,1		
Ess. concr. Violette Viet.	45,5°	11,2	95,2	—	9,5	—	—		
„ „ Sauge sclarée (Muskateller Salbei) . .	60,3°	—	—	86,6	21,2	1,3	202,1		

Was die Destillation anbetrifft, so ist eine vollkommen scharfe Trennung von ätherischem Öl und Wachs natürlich auf diesem Wege nicht zu erwarten. Gegen Ende der Destillation geht bei einigen Extrakten bereits etwas Wachs und Paraffin in die Vorlage über. Andererseits verbleiben von den höchstsiedenden Teilen des flüchtigen Öls kleine Mengen im Destillationsrückstande.

Es kommt daher sehr darauf an, daß die Destillationen unter vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt werden, wenn man zu vergleichbaren Resultaten gelangen will. Das Einhalten einer gleichmäßigen Arbeitsweise ist indessen nicht schwierig und führt dann, wie mehrere Kontrolldestillationen zeigen, zu gut übereinstimmenden Werten.

Wir beabsichtigen, durch weitere Versuche die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen oder sie zu verbessern und mit ihrer Hilfe zunächst an einwandfreiem Material zu bestimmen, welche Anforderungen im Ölgehalt an echte Blütenextrakte zu stellen sind. Es ist möglich, daß sich hierbei Unterschiede bemerkbar machen, die auf den Einfluß des Wechsels der Witterung, der Düngung oder sonstiger Änderungen in den Lebensbedingungen der Pflanze zurückzuführen sind.

Ein weiteres Ziel unserer Arbeit ist, zu prüfen, inwieweit die Destillationsmethode sich bei der Ermittlung absichtlicher Verfälschungen als brauchbar erweist. In manchen Fällen wird eine genauere chemische Untersuchung des Destillats und des Destillationsrückstandes notwendig sein.

Vorstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt nach dieser Methode gefundenen Werte.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig

Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen

Von **Heinrich Walbaum** und **Anton Rosenthal**

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Im Zusammenhange mit den in der Arbeit über das Veilchenblätteröl ausgesprochenen Gedanken steht ein mit Resedaextraktöl vorgenommener Versuch. Er sollte die Frage beantworten, ob das in den Wurzeln der Resedapflanze nachgewiesene Phenyläthylsenföl[1]) auch in den Teilen der Pflanze sich findet, die zur Herstellung des Resedaextrakts dienen.

Wir erhielten durch Wasserdampfdestillation aus 30 g wachsarmem Resedaextrakt, das durch Extraktion von Miltitzer Resedapflanzen (Stengeln, Blättern und Blüten) gewonnen war, 0,75 g eines stark nach Reseda duftenden, flüchtigen Öls.

Der Versuch, aus diesem Öl durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak den für das Phenyläthylsenföl charakteristischen Phenyläthylsulfoharnstoff vom Schmp. 137° krystallinisch abzuscheiden, gelang bei der geringen Menge nicht, doch konnten wir das Vorkommen von flüchtigen Schwefelverbindungen im Resedaöl nachweisen.

Das Resedaöl (0,5 g) wurde mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° oxydiert. Das Oxydationsprodukt gab in saurer Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat.

Wir halten es nach diesem Befund für sehr wahrscheinlich, daß an der Erzeugung des Duftes der Resedapflanze auch das Phenyläthylsenföl teilnimmt. Der exakte Nachweis dafür ist hiermit noch nicht erbracht, da ja auch Sulfide oder andere flüchtige Schwefelverbindungen in Betracht kommen können. Wir betrachten daher diese Untersuchung nicht als abgeschlossen, sondern gedenken sie mit einer etwas größeren Menge Öl fortzusetzen.

[1]) J. Bertram u. H. Walbaum, Über das Resedawurzelöl, dies. Journ. [2] **50**, 555 (1894).